

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-106915

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl.⁹

H 0 1 M 8/10
4/86

識別記号

庁内整理番号

9444-4K

F I

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-239796

(22)出願日

平成6年(1994)10月4日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 ト部 恭一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

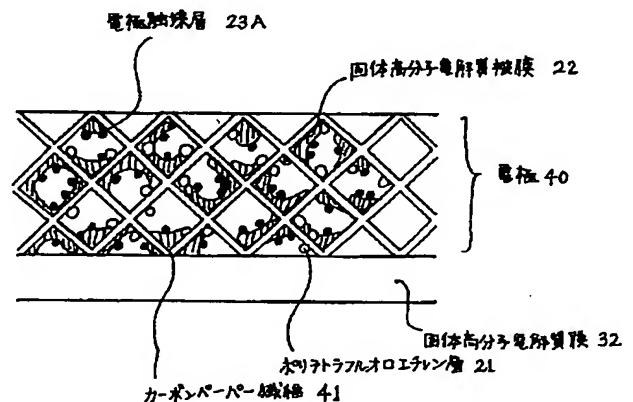
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の電極および燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】反応ガス、電極触媒層および固体高分子電解質膜の接触部分を3次元化して、高出力が可能な固体高分子型燃料電池を得る。

【構成】3次元の編目構造を有するカーボンペーパー繊維から成る支持体内に、固体高分子電解質被膜とポリテトラフルオロエチレン層とを形成し、該固体高分子電解質被膜上に電極触媒被膜層を化学メッキによって形成して、高密度化された、電極における三相界面構造を得る。さらに、このカーボンペーパー繊維の片面上に固体高分子電解質溶液を塗布した後、固体高分子電解質膜をホットプレスにより密着一体化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料ガス及び酸化剤ガスの供給を受けて直流電力を発生するセルが、固体高分子電解質体と、該電解質体を挟んでそれぞれ配設された燃料電極（アノード）と酸化剤電極（カソード）とを有し、前記セルがセパレータを介して複数積層され、単電池集積体（スタック）を構成する固体高分子型燃料電池の電極において、前記電極は、

3次元の網目構造を有するカーボンペーパー繊維からなる支持体と、

該支持体のカーボンペーパー繊維表面に形成されてなる固体高分子電解質被膜およびポリテトラフルオロエチレン層と、

前記固体高分子電解質被膜表面に形成された電極触媒層とから構成されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池の電極。

【請求項2】請求項1記載の固体高分子型燃料電池の電極において、固体高分子電解質被膜表面に形成された電極触媒層は、その厚さが $3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする固体高分子型燃料電池の電極。

【請求項3】燃料ガス及び酸化剤ガスの供給を受けて直流電力を発生するセルが、固体高分子電解質体と、該電解質体を挟んでそれぞれ配設された燃料電極（アノード）と酸化剤電極（カソード）とを有し、前記セルがセパレータを介して複数積層され、単電池集積体（スタック）を構成する固体高分子型燃料電池の製造方法であって、

第1工程と、第2工程と、第3工程と、第4工程と、第5工程とを有し、

第1工程は、カーボンペーパー繊維を高分子電解質のアルコール溶液およびポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液の混合溶液に浸漬し、

第2工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥して、固体高分子電解質被膜と、粒子状のポリテトラフルオロエチレン層を形成し、

第3工程は、前記カーボンペーパー繊維に化学メッキにより電極触媒層を形成し、

第4工程は、前記カーボンペーパー繊維表面の片面に含高分子電解質溶液を塗布し、

第5工程は、2つの前記カーボンペーパー繊維の高分子電解質溶液を塗布した片面と固体高分子電解質膜とをそれぞれホットプレスにて密着一体化するものであることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項4】燃料ガス及び酸化剤ガスの供給を受けて直流電力を発生するセルが、固体高分子電解質体と、該電解質体を挟んでそれぞれ配設された燃料電極（アノード）と酸化剤電極（カソード）とを有し、前記セルがセパレータを介して複数積層され、単電池集積体（スタック）を構成する固体高分子型燃料電池の製造方法であって、

第1工程と、第2工程と、第3工程と、第4工程と、第5工程と、第6工程と、第7工程とを有し、

第1工程は、カーボンペーパー繊維をポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液に浸漬し、

第2工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥した後加熱して、部分的にフィブリル化されたポリテトラフルオロエチレン層を形成し、

第3工程は、前記カーボンペーパー繊維を高分子電解質のアルコール溶液に浸漬し、

10 第4工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥し、固体高分子電解質被膜を形成し、

第5工程は、前記カーボンペーパー繊維に化学メッキにより電極触媒層を形成し、

第6工程は、前記カーボンペーパー繊維表面の片面に含高分子電解質溶液を塗布し、

第7工程は、2つの前記カーボンペーパー繊維の高分子電解質溶液を塗布した片面と固体高分子電解質膜とをそれぞれホットプレスにて密着一体化するものであることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、固体高分子型燃料電池の構成に係り、特に燃料電池の電極の構成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、これに使用される電解質の種類や動作温度により、固体高分子型燃料電池、りん酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池などに大別される。固体高分子型燃料電池は、高コストのため特殊用途に限られるが、他の燃料電池方式に比べて両電極間の差圧制御および電池の加圧化が容易であるため高出力密度が得られ、また、酸性の電解質体であるため二酸化炭素含有ガスをそのまま使用できる特徴を有している。さらに低温動作型であるため、電池構成材料面での制約が少なく、また、常温で短時間にて起動可能である。

【0003】図2に従来の固体高分子型燃料電池単セルの基本構成の断面図を示す。単電池8は、固体高分子電解質膜7の両面にアノード74aとカソード74bとを有し、その外両面に電極基材75a、75bを具備している。さらにその外側はガス不透過性のセパレータ76a、76bとによって挟持されており、このセパレータ76aは燃料ガス通流路29aを、セパレータ76bは酸化剤ガス通流路29bを有している。

【0004】このような固体高分子型燃料電池単セルは、例えば以下のようにして製造される。尚、図3に固体高分子型燃料電池の従来の電極構成を模式的に示す。触媒粒子を担持したカーボン23と、ポリテトラフルオロエチレン21のディスパージョン溶液とを分散混合し、この溶液を多孔質のカーボンペーパーからなる電極

基材31に塗布した後、乾燥、加熱して電極基材31上に電極触媒層30が積層された電極50を得る。次に電極触媒層30上に高分子電解質溶液を塗布して固体高分子電解質被膜22を形成し、この電極触媒層30を形成した面により固体高分子電解質膜32を挟持してホットプレスにより加熱圧着して一体化した後、セパレータにより挟持する。

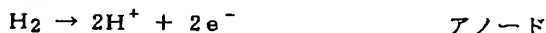
【0005】固体高分子電解質膜としては、酸化や熱に耐性のあるパーフルオロスルホン酸樹脂膜（例えば米国のデュポン社製、商品名ナフィオン）が用いられ、この陽イオン交換膜はフッ化炭素系高分子である疎水性の主鎖と、先端にスルホン基をもつフッ化炭素からなる側鎖である親水性の交換基からなり、この交換基はフルオロカーボンマトリックス中で会合してクラスターを形成している。この固体高分子電解質膜は、クラスター部分に飽和に含水させてやることにより常温で $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の比抵抗を示し、プロトン導電体およびガスセパレータとして機能する。したがって、反応ガスは予め加湿してからセルに供給される。

【0006】電極基材は、多孔質体であり、反応ガス拡散経路および生成水を還流ガスと共に系外へ除去する経路構成手段、さらに集電体として機能する。電極触媒層は、腐食性の強い酸性電解質である固体高分子電解質膜とホットプレス法によって一体に接合されているため、触媒は白金などの貴金属に限定され、COは触媒毒になる。

【0007】セルに供給された燃料ガスおよび酸化剤ガスは、それぞれの電極触媒層内の触媒と固体高分子電解質被膜とで形成された三相界面において、以下の電気化学反応で消費される。

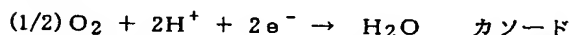
【0008】

【化1】



【0009】

【化2】



上記のように全体反応として水を生成し、またプロトンは固体高分子電解質膜中を水和の状態で移動するため、カソードにおいて水が生成する。

【0010】また、高出力を可能とする電池特性の向上を図るためには、電極単位面積に対する三相界面の密度を高め、反応サイト、すなわち反応ガスと電極触媒層および固体高分子電解質被膜との接触面積を大きくすることが必要であり、反応サイトにおける構造の3次元化が一般に試みられている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記においては、電極触媒層と固体高分子電解質膜は加熱圧着され三相界面が形成されるが、この接触部分において、反応ガスに対する電極触媒層および固体高分子電解質被膜の構造が完全

に3次元化されておらず、高密度の三相界面の形成は達成されていないのが現状である。すなわち、反応ガスは電極触媒層におけるカーボンペーパー近傍部分のみしか接触できず、反応に寄与できる触媒の量が限られてしまうことになる。

【0012】この発明は、反応ガス、電極触媒層および固体高分子電解質被膜との接触部分を3次元化し、高出力を可能とする固体高分子形燃料電池を提供することを目的とする。

10 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的は、まず、燃料ガス及び酸化剤ガスの供給を受けて直流電力を発生するセルが、固体高分子電解質体と、該電解質体を挟んでそれぞれ配設された燃料電極（アノード）と酸化剤電極（カソード）とを有し、前記セルがセパレータを介して複数積層され、単電池集積体（スタック）を構成する固体高分子型燃料電池の電極において、前記電極は、3次元の網目構造を有するカーボンペーパー繊維からなる支持体と、該支持体のカーボンペーパー繊維表面に形成されてなる固体高分子電解質被膜およびポリテトラフルオロエチレン層と、前記固体高分子電解質被膜表面に形成された電極触媒層とから構成されてなることにより達成される。

20 【0014】また、上記固体高分子型燃料電池の電極において、固体高分子電解質被膜表面に形成された電極触媒層は、その厚さが $3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲内にあることにより達成される。さらに、燃料ガス及び酸化剤ガスの供給を受けて直流電力を発生するセルが、固体高分子電解質体と、該電解質体を挟んでそれぞれ配設された燃料電極（アノード）と酸化剤電極（カソード）とを有し、前記セルがセパレータを介して複数積層され、単電池集積体（スタック）を構成する固体高分子型燃料電池の製造方法において、第1工程と、第2工程と、第3工程と、第4工程と、第5工程とを有し、第1工程は、カーボンペーパー繊維を高分子電解質のアルコール溶液およびポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液の混合溶液に浸漬し、第2工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥して、固体高分子電解質被膜と、粒子状のポリテトラフルオロエチレン層を形成し、第3工程は、前記カーボンペーパー繊維に化学メッキにより電極触媒層を形成し、第4工程は、前記カーボンペーパー繊維表面の片面に含高分子電解質溶液を塗布し、第5工程は、2つの前記カーボンペーパー繊維の高分子電解質溶液を塗布した片面と固体高分子電解質膜とをそれぞれホットプレスにて密着一体化することにより達成される。

40 【0015】また、第1工程と、第2工程と、第3工程と、第4工程と、第5工程と、第6工程と、第7工程とを有し、第1工程は、カーボンペーパー繊維をポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液に浸漬し、第2工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥した後加

熟して、部分的にフィブリル化されたポリテトラフルオロエチレン層を形成し、第3工程は、前記カーボンペーパー繊維を高分子電解質のアルコール溶液に浸漬し、第4工程は、前記カーボンペーパー繊維を乾燥し、固体高分子電解質被膜を形成し、第5工程は、前記カーボンペーパー繊維に化学メッキにより電極触媒層を形成し、第6工程は、前記カーボンペーパー繊維表面の片面に含高分子電解質溶液を塗布し、第7工程は、2つの前記カーボンペーパー繊維の高分子電解質溶液を塗布した片面と固体高分子電解質膜とをそれぞれホットプレスにて密着一体化することにより達成される。

【0016】

【作用】反応ガスはカーボンペーパー繊維内の空隙を自由に通流するため、電極における反応ガス、電極触媒層および固体高分子電解質被膜の接触面積が大きくなる。これにより、高密度の三相界面を得ることが可能となり、固体高分子電解質型燃料電池において高出力が可能となる。

【0017】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面を参照して説明する。

実施例1；図1は、本発明の実施例の一つであり、固体高分子型燃料電池における電極の構成を模式的に示したものである。尚、図3に示した模式図と同一部分には同じ符号を付す。

【0018】図1において、3次元の編目構造を成すカーボンペーパー繊維41を支持体として、該表面に高分子電解質被膜22と、ポリテトラフルオロエチレン層21とが形成されており、さらに当該表面上に電極触媒被膜層23Aが形成され、電極40が構成されている。さらに、電極40上には固体高分子電解質膜32が配設されている。ここで、反応ガスはカーボンペーパー繊維41内の空隙を自由に通流して、三相界面が形成される。

【0019】尚、図1においてはカーボンペーパー繊維41を模式的に示したが、実際はカーボン繊維はランダムに編目3次元構造を成すものである。

実施例2；請求項3に係る本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の一実施例について説明する。アルコール希釈したパーフルオロスルホン酸樹脂（例えば、米国のデュボン社製、製品名ナフィオン膜）溶液と、ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液とを7対3の体積比にて混合した溶液中に、0.4mmの厚さを有するカーボンペーパー繊維を浸漬して該溶液成分が十分に含浸された後、真空乾燥器にて24時間乾燥し、固体高分子電解質被膜と、ポリテトラフルオロエチレン層を形成する。

【0020】ここで、カーボンペーパー繊維表面および断面につき走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、カーボンペーパー繊維上にナフィオン溶液被膜（固体高分子電解質被膜）および粒子状のポリテトラフルオ

ロエチレン層が7対3の比率で形成していることが認められた。次いで、該カーボンペーパー繊維をメッキ浴槽に1時間浸漬した。浴槽内の溶液としては、80℃に恒温保存した0.01mol/lの塩化白金酸のアンモニア溶液を用い、カーボンペーパー繊維表面に形成したナフィオン溶液被膜上に白金金属イオンを吸着させる。水素化ホウ素ナトリウムの30mol%アンモニア溶液を50℃に保持した浴槽に30分間浸漬し、ナフィオン溶液被膜上の白金金属イオンを還元して、白金金属層（電極触媒層）を形成する。

【0021】水洗後、カーボンペーパー繊維表面および断面につきSEMにて観察した結果、ナフィオン溶液被膜上に厚み5～10μmの白金金属層の形成が認められた。さらに、カーボンペーパー繊維片面にナフィオン溶液を刷毛で塗布したものを二枚用意し、その片面で純水を包含させたナフィオン膜（固体高分子電解質膜）を挟持するように、120℃にて10分間ホットプレスして密着一体化させる。

【0022】実施例3；請求項4に係る本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の一実施例について説明する。

ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン溶液中にカーボンペーパー繊維を浸漬して該溶液成分が十分に含浸された後、真空乾燥器にて24時間乾燥し、さらに300℃にて10分間加熱して、ポリテトラフルオロエチレン層を形成する。

【0023】ここで、カーボンペーパー繊維表面および断面につきSEMにて観察した結果、カーボンペーパー繊維上にフィブリル状のポリテトラフルオロエチレン層が形成していることが認められた。さらに、アルコール希釈したナフィオン溶液内に該カーボンペーパー繊維を浸漬し、その後乾燥して、ナフィオン溶液被膜を形成する。

【0024】次いで、該カーボンペーパー繊維をメッキ浴槽に1時間浸漬した。浴槽内の溶液としては、60℃に恒温保存した0.01mol/lの塩化白金酸のアンモニア溶液を用い、カーボンペーパー繊維表面に形成したナフィオン溶液被膜上に白金金属イオンを吸着させる。水素化ホウ素ナトリウムの25mol%アンモニア溶液を60℃に保持した浴槽に30分間浸漬し、ナフィオン溶液被膜上の白金金属イオンを還元して、白金金属層を形成する。

【0025】水洗後、カーボンペーパー繊維表面および断面につきSEMにて観察した結果、ナフィオン溶液被膜上に厚み3～5μmの白金金属層の形成が認められた。さらに、カーボンペーパー繊維片面にナフィオン溶液を刷毛で塗布したものを二枚用意し、その片面で純水を包含させたナフィオン膜を挟持するように、120℃にて10分間ホットプレスして密着一体化させる。

【0026】

【発明の効果】この発明においては、前述のような構成

7

を採用することにより、反応ガス、電極触媒層および固体高分子電解質被膜との接触部分は3次元化されるため、高密度の三相界面を得ることが可能となり、固体高分子電解質型燃料電池における高出力が可能となる。

【0027】また、固体高分子電解質被膜は固体高分子電解質膜と同一のものであり、カーボンペーパー繊維表面だけでなくその内部にも構成されているため、ホットプレスによりカーボンペーパー繊維内部に突出した固体高分子電解質膜の一部と、内部の固体高分子電解質被膜とが熱圧着され、密着性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例になる固体高分子型燃料電池における電極構成の模式図

【図2】従来の固体高分子型燃料電池の単セルを示す断面図

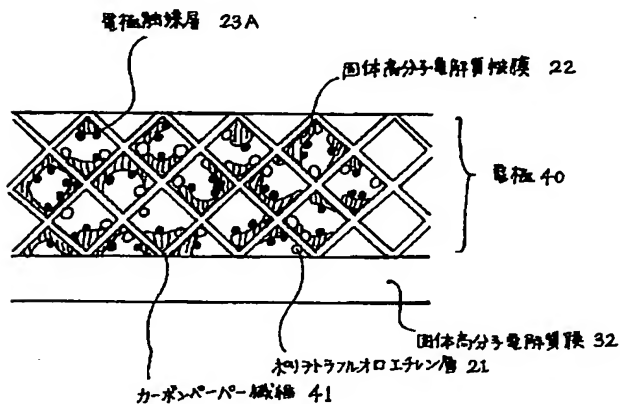
【図3】従来の固体高分子型燃料電池における電極構成の模式図

【符号の説明】

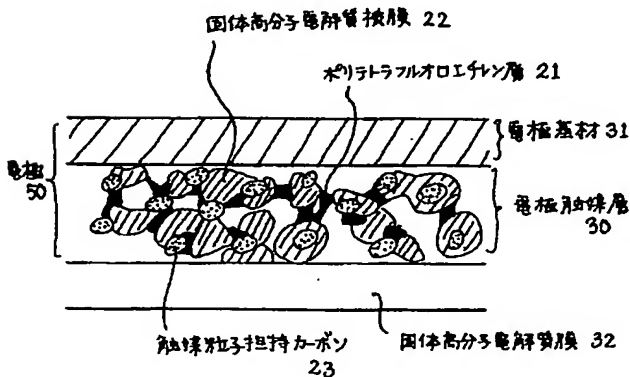
8

21	ポリテトラフルオロエチレン層
22	固体高分子電解質被膜
23	触媒粒子担持カーボン
23A	電極触媒層
30	電極触媒層
31	電極基材
32	固体高分子電解質膜
40	電極
50	電極
10 41	カーボンペーパー繊維
7	固体高分子電解質膜
74 a	アノード
74 b	カソード
75 a, 75 b	電極基材
29 a	燃料ガス通流路
29 b	酸化剤ガス通流路
76 a, 76 b	セパレータ

【図1】



【図3】



【図2】

